

T 5/9

5/9/1

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

06592547 **Image available**

ONE-PACKAGE EPOXY RESIN COMPOSITION AND NEW LATENT CURING AGENT

PUB. NO.: 2000-178343 [JP 2000178343 A]

PUBLISHED: June 27, 2000 (20000627)

INVENTOR(s): OKUDAIRA HIROYUKI

APPLICANT(s): YOKOHAMA RUBBER CO LTD:THE

APPL. NO.: 10-360821 [JP 98360821]

FILED: December 18, 1998 (19981218)

INTL CLASS: C08G-059/50

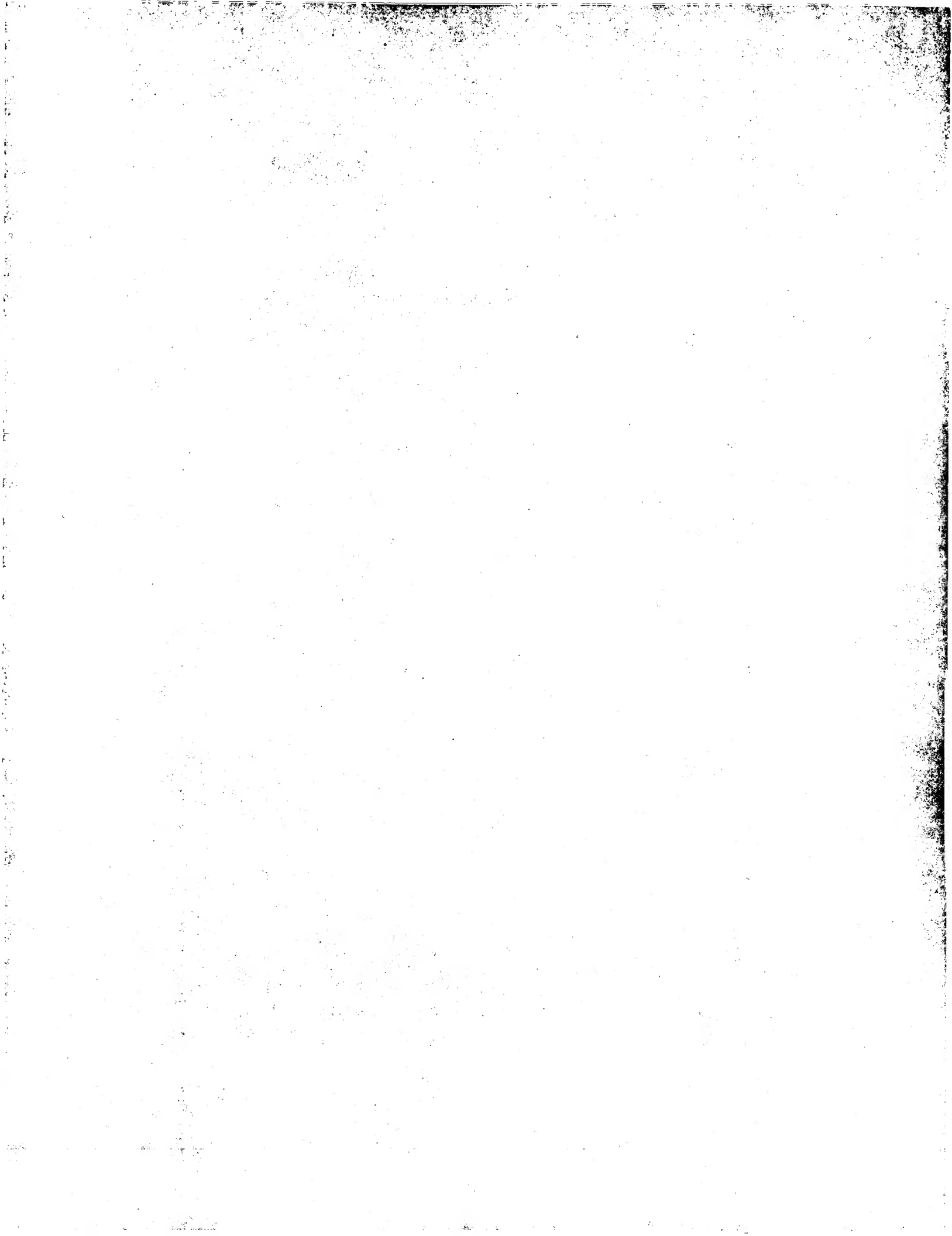
ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a one-package composition having both good storage stability and good curability by mixing an epoxy resin with a ketimine obtained by reacting a ketone having a substituent in the α position with a polyamine having a primary amino group bonded to a secondary carbon atom.

SOLUTION: The ketone having a substituent in the α position is desirably one represented by the formula (wherein R1 is a 1-6C alkyl; R2 is methyl or ethyl; and R3 is H, methyl, or ethyl). The polyamine having a primary amino group bonded to a secondary carbon atom is desirably one in a series of Jeffermines (R) of Sun Technochemical Co. and is desirably combined with a ketone such as methyl t-butyl ketone or methyl isopropyl ketone to form a ketimine. The content of the ketimine in the composition is desirably such that the equivalent ratio, imino groups of the ketimine/epoxy groups of the epoxy resin, is 0.1-2.0.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

?



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-178343

(P2000-178343A)

(43) 公開日 平成12年6月27日 (2000.6.27)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 G 59/50

C 0 8 G 59/50

4 J 0 3 6

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-360821

(22) 出願日 平成10年12月18日 (1998. 12. 18)

(71) 出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72) 発明者 奥平 浩之

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

Fターム (参考) 4J036 AB02 AB10 AD08 AF06 AG05

AG06 AJ24 AK19 CB20 CD09

DA10 DC03 DC06 DC14 DC28

DC39 FB12 JA01 JA06 JA07

(54) 【発明の名称】 一液型エポキシ樹脂組成物および新規潜在性硬化剤

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性と硬化性が共に良好な一液型エポキシ樹脂組成物、および、貯蔵安定性が良好で硬化作用が良好な、一液型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤として有用な新規潜在性硬化剤の提供。

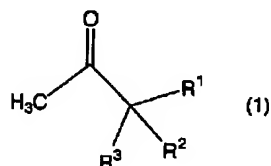
【解決手段】 α 位に置換基を持つケトンと、第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとを反応させて得られるケチミンと、エポキシ樹脂とを含有する一液型エポキシ樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α 位に置換基を持つケトンと、第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとを反応させて得られるケチミンと、エポキシ樹脂とを含有する一液型エポキシ樹脂組成物。

【請求項2】前記ケトンが下記式(1)で表される請求項1に記載の一液型エポキシ樹脂組成物。

【化1】



R^1 : 炭素数1～6のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか1つ

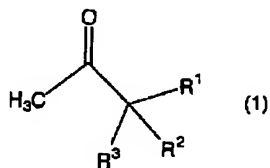
R^2 : メチル基またはエチル基

R^3 : 水素原子、メチル基またはエチル基

【請求項3】 α 位に置換基を持つケトンと、第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとを反応させて得られるケチミンを含有する潜在性硬化剤。

【請求項4】前記ケトンが下記式(1)で表される請求項3に記載の潜在性硬化剤。

【化2】



R^1 : 炭素数1～6のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか1つ

R^2 : メチル基またはエチル基

R^3 : 水素原子、メチル基またはエチル基

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、貯蔵安定性と硬化性が共に良好な一液型エポキシ樹脂組成物、および、貯蔵安定性が良好で硬化作用が良好な、一液型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤として有用な新規潜在性硬化剤に関する。

【0002】

【従来の技術】これまで、ケチミン系化合物を中心とする潜在性硬化剤を用いたエポキシ樹脂組成物等の一液化の検討が種々なされてきた。しかしながら、ケチミン系化合物のイミン部の窒素原子の求核性が高いためエポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂等と混合後密封しておくと、経時に粘度が上昇あるいはゲル化する等、貯蔵安定性に問題があった。そこで、貯蔵安定性の改善を目的とする発明が開示され、例えば、貯蔵安定性のよい潜在性硬化

剤として、立体障害の大きいアミンと立体障害の小さいケトンとから合成されたケチミン系化合物が提案されている。しかし、このケチミン系化合物は、反応性そのものを落として貯蔵安定性を上げたもので、実用的な一液型湿気硬化性組成物を提供するものではなかった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、貯蔵安定性と硬化性が共に良好な一液型エポキシ樹脂組成物、および、貯蔵安定性が良好で硬化作用が良好な、一液型湿気硬化性樹脂組成物の硬化剤として有用な新規潜在性硬化剤を提供することである。

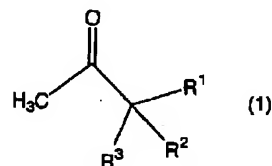
【0004】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明は、 α 位に置換基を持つケトンと、第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとを反応させて得られるケチミンと、エポキシ樹脂とを含有する一液型エポキシ樹脂組成物を提供する。

【0005】また、本発明は、 α 位に置換基を持つケトンと、第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとを反応させて得られるケチミンを含有する潜在性硬化剤を提供する。

【0006】前記一液型エポキシ樹脂組成物に含有されるケチミンと、前記潜在性硬化剤に含有されるケチミンとを合成するのに用いられる前記ケトンは、下記式(1)で表されるのが好ましい。

【化3】



R^1 : 炭素数1～6のアルキル基からなる群から選ばれるいずれか1つ

R^2 : メチル基またはエチル基

R^3 : 水素原子、メチル基またはエチル基

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の一液型エポキシ樹脂組成物(以下、本発明の組成物と記す)は、上記特定の化学構造式で表されるケチミンと、エポキシ樹脂とを含有する一液型エポキシ樹脂組成物である。本発明の組成物に用いられるケチミンは、立体障害の大きなケトンと、立体障害の大きなポリアミンとから合成される化合物である。本発明のケチミンの合成に用いられるケトンは、 α 位に置換基を有する立体障害の大きなケトンである。 α 位に置換基をもつケトンとは、カルボニル基から数えて、 α 位に置換基を有するケトンのことで、メチルメーブチルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン等の他、プロピオフェノン、ベンゾフェノン等が具体例として挙げられる。これらのケトンの中でも特に

上記式(1)で表される化合物が好ましく、具体的にはメチルイソプロピルケトン、メチルセブチルケトンが挙げられ、これらを用いて合成したケチミンとエポキシ樹脂との配合物の、貯蔵安定性が特に優れ、硬化性も良好であることから好ましい。

【0008】本発明のケチミンの合成に用いられるポリアミンは、第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を有する、立体障害の大きなポリアミンである。第二級炭素原子に結合した1級アミノ基を持つポリアミンとは、アミノ基から数えて α 位に置換基を有するポリアミンのことで、例えば、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミン、メンセンジアミン、1, 4-ビス(2-アミノ-2-メチルプロピル)ピペラジン、ポリプロピレングリコール(PPG)を骨格に持つサンテクノケミカル社製のジェファーミンD230、ジェファーミンD400等が具体例として挙げられるが、これらの中でも、サンテクノケミカル社製のジェファーミンシリーズは汎用のアミンとして好適に用いられる。

【0009】本発明に用いるケチミンとしては、上記ポリアミンのそれぞれと、メチルセブチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のそれぞれのケトンとを組み合わせ得られるケチミンが好適に例示される。上記ポリアミンとメチルイソプロピルケトン、メチルセブチルケトンから合成されるケチミンは、貯蔵安定性に特に優れるうえ、硬化性も良好である。また、上記ケトンとジェファーミンシリーズから合成されるケチミンは、硬化性に特に優れる。

【0010】具体的には、ジェファーミンD230とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、ジェファーミンD230とメチルセブチルケトンから得られるもの、ジェファーミンD400とメチルイソプロピルケトンから得られるもの、ジェファーミンD400とメチルセブチルケトンから得られるもの、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミンとメチルイソプロピルケトンから得られるもの、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサメチレンジアミンとメチルセブチルケトンから得られるもの等が例示される。

【0011】上述のケチミンは、上記ケトンとポリアミンを無溶媒下、あるいはベンゼン、トルエン、キシレン等の溶媒存在下、加熱環流させ、脱離してくる水を共沸により除きながら反応させることで得られる。

【0012】上記式(1)で示されるケトンと、第二級炭素原子に結合する1級アミノ基を有するポリアミンとを反応させて得られるケチミンは、ケチミン基の2重結合の近くに嵩高い基を有するので、ケチミン窒素が置換基の立体障害により保護されており、その塩基性が大幅に弱まっている。そのため、かかるケチミンを含む本発明の組成物は、貯蔵安定性に特に優れる。また、本発明のケチミンは、反応機構は不明であるが、従来、潜在性硬化剤として利用されてきた立体障害の小さいケトンと

第二級炭素原子に結合するアミノ基を有する立体障害の大きなアミンとから合成されるケチミン化合物と比較して、反応性に優れている。すなわち、本発明のケチミンは、従来の潜在性硬化剤として用いられてきたケチミン化合物より硬化性に優れる。従って、本発明のケチミンは硬化性を下げることなく貯蔵安定性に優れるので、一液型湿気硬化性樹脂組成物の潜在性硬化剤として有用である。

【0013】本発明のケチミンは、 α 位に置換基を有する立体障害の大きなケトンと、 α 位に置換基を有さない立体障害のないアミンまたはポリアミンとから合成されるケチミンと併用してもよい。このようなケチミンと、本発明のケチミンとを併用すると、硬化性が向上する。また、他の公知の潜在性硬化剤と併用してもよい。

【0014】なお、本発明においては、上記ケチミンの合成に用いるケトンのカルボニル基をホルミル基に置換したアルデヒドと、アミンとから合成されるアルジミンも、上記ケチミンと同様に用いることができる。

【0015】本発明の組成物は、上記ケチミンとエポキシ樹脂とを含有する一液型エポキシ樹脂組成物である。本発明に用いられるエポキシ樹脂は、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂及びその誘導体、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等のポリエーテル構造を有する、分子内にエポキシ基を少なくとも2個有するポリエポキシ化合物；ウレタン変性エポキシ化合物等のグリシジルエステル型エポキシ化合物等のポリエステル構造を有するポリエポキシ化合物；主鎖が $-(R-S_x)-$ を繰り返し単位として含み分子末端にエポキシ基を有する化合物で、前記Rが酸素原子を主鎖に含む、あるいは含まない炭素数2〜8のアルキレン基、 x が1〜3であるポリスルフィド構造を有するポリエポキシ化合物等が挙げられる。必要により、フェノールグリシジルエーテル等の単官能のエポキシ化合物を併用してもよい。これらのうちビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂は、汎用のエポキシ樹脂として好適に用いられる。

【0016】本発明の組成物のケチミンの含有量は、当量比で、(上記ケチミンのイミノ基)/(上記エポキシ樹脂中のエポキシ基) $=0.1\sim2.0$ が好ましく、 $0.3\sim1.5$ がより好ましい。この範囲であれば、貯蔵安定性と硬化性が良好だからである。

【0017】上記エポキシ樹脂を含み、潜在性硬化剤として、上記ケチミンを含む本発明の組成物は、貯蔵安定性が良好であると共に、従来、潜在性硬化剤として利用されてきた立体障害の大きなアミンと立体障害の小さなケトンとから合成されるケチミンを含有する一液型エポ

キシ樹脂組成物に比べて、硬化性が高く、貯蔵安定性が顕著に高い。本発明の組成物を加熱すると、さらに硬化性を向上させることができる。従って、本発明の組成物は、接着剤、シーリング材、塗料等として好適に用いることができるし、他の硬化剤と併用して硬化性と貯蔵安定性を調整することができる。

【0018】本発明の組成物は、必要に応じて硬化促進剤を併用しても良い。硬化促進剤としては、亜リン酸エステル類が効果的である。亜リン酸エステル類は、本発明の組成物の貯蔵中、該組成物に増粘その他の悪影響をおよぼさないからである。硬化促進剤として用いる亜リン酸エステル類としては、トリフェニルホスファイト、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリデシルホスファイト、トリス（トリデシル）ホスファイト、ジフェニルモノ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニルモノデシルホスファイト、ジフェニルモノ（トリデシル）ホスファイト、テトラフェニルジプロピレングリコールジホスファイト、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト、ビス（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、トリストリアルホスファイト、ジステアリアルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス（2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等のトリエステル体が挙げられる。また、これらのトリエステル体を部分的に加水分解したジ-、あるいはモノエステル体も例として挙げられる。このうち、テトラフェニルテトラ（トリデシル）ペンタエリスリトールテトラホスファイト、ビス（トリデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス（ノニルフェニル）ペンタエリスリトールジホスファイト、ジステアリアルペンタエリスリトールジホスファイト、水添ビスフェノールA・ペンタエリスリトールホスファイトポリマー等は、特に促進効果が高く、好適に用いられる。

【0019】これらの亜リン酸エステル体のうち、トリエステル体を用いる場合、その添加量は、エポキシ樹脂のエポキシ基に対して0.005mol%以上であり、好ましくは0.005~1.0mol%である。0.005mol%より少ないと促進剤としての効果が無く、一方ジエステル体の添加量が5.0mol%より多いと貯蔵安定性を悪くする。また本発明の組成物は、促進剤として、亜リン酸エステル以外の促進剤を含んでいてもよい。

【0020】本発明の組成物は、必要に応じてシランカップリング剤を併用してもよい。シランカップリング剤を含有することにより、貯蔵安定性と硬化速度のバラ

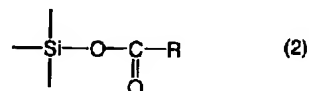
スに優れると共に、湿潤面への接着性にも優れる樹脂組成物とすることができる。シランカップリング剤としては、特に限定されず、従来公知のシランカップリング剤を使用することができ、例えば、クロロプロピルトリメトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス（2-メトキシエトキシ）シラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。これらのうち、トリメトキシビニルシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシランは、特に、湿潤面への接着性を向上させる効果に優れ、更に汎用であることから、好適に用いられる。

【0021】これらのシランカップリング剤の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部が好ましく、0.5~10重量部がより好ましい。該範囲であると、湿潤面への接着性に関し、破断時に剪断応力が高く、母材の破壊率はほぼ100%となるので好ましい。

【0022】本発明の組成物は、下記式（2）で表されるシリルエステル基を有する化合物を含有してもよい。このようなシリルエステル基を有する化合物を特定量配合することにより、貯蔵安定性を損なうことなく、硬化時間を短縮することができる。

【0023】

【化4】



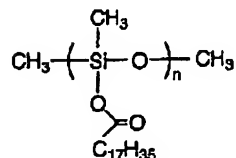
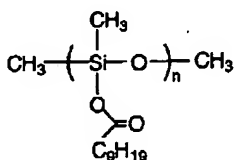
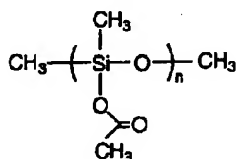
【0024】式中、Rは、水素原子、もしくは炭素数1~20の炭化水素基を表す。炭化水素基としては、具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、プロピル基、オクチル基、ラウリル基、バルミチル基、ステアリル基、アリル基、エイコシル基等の直鎖の炭化水素基；イソプロピル基、イソブチル基等の分岐した炭化水素基；ヘキサメチル基等の脂環式炭化水素基；フェニル基、ベンジル基等の芳香族基等を挙げることができる。Rとしては、貯蔵安定性および硬化反応の促進効果に優れるという理由から、炭素数1~17の炭化水素基が特に好ましい。Rが水素原子では、貯蔵安定性にやや難が生じ、逆に炭素数18以上では、硬化反応の促進効果がやや低下するからである。

【0025】上述のシリルエステル基を有する化合物は、シリルエステル基が上式（2）で表される化合物であれば、特に限定されず、シリルエステル基が主鎖中、主鎖末端、側鎖のいずれに含まれていても、また、1個あるいは2個以上含まれていてもよい。式（2）で表されるシリルエステル基が化合物中に2個以上含まれる場合は、1種類のみが含まれていてもよく、それぞれ異なってもよい。このようなシリルエステル基を有する化合物の主鎖は、主にSi-O結合からなる。主鎖は1種単

独でも2種以上であってもよい。式(2)で表されるシリルエステル基が主鎖中に含まれる場合は、シリルエステル基のSiが主鎖中のSiとなる。このようなシリルエステル基を有する化合物としては、具体的に、下記式で表される化合物を示すことができる。

【0026】

【化5】



【0027】上式中、シリルエステル基の繰返し単位数nは1以上の整数である。上述のシリルエステル基を有する化合物の製造方法としては、例えば、ポリ(メチルヒドロジェン)シロキサン等のSi-H基を有するポリヒドロジェンシロキサンと；蟻酸、ステアリン酸等の直鎖飽和脂肪酸、カプロレイン酸等の不飽和脂肪酸、安息香酸等の芳香族カルボン酸、ナフトエ酸等の脂環式カルボン酸等のカルボン酸類とを、あるいは上述のポリヒドロジェンシロキサンとアルケンとの共重合体と、上述のカルボン酸類とを、Pt、Ru等の第VIII族の遷移金属単体あるいはこれらの金属の塩化物等を触媒として脱水縮合することにより合成できる。

【0028】本発明の組成物において、このようなシリルエステル基を有する化合物の含有量は、エポキシ樹脂100重量部に対し、0.05～10重量部が好ましい。該範囲であると、貯蔵安定性を損なうことなく、硬化時間が短縮されるからである。特に、0.1～8重量部であると好ましい。

【0029】本発明の組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で、炭酸カルシウムを含有してもよい。特に表面処理炭酸カルシウムを含有することにより、粘度の調整が可能であり、また、良好な初期チクソ性と貯蔵安定性を得ることができる。このような炭酸カルシウムとしては、脂肪酸、樹脂酸、あるいは脂肪酸エステルにより表面処理された従来公知の表面処理炭酸カルシウムを用いることができる。具体的には、脂肪酸で表面処理され

た炭酸カルシウムとして、カルファイン200(丸尾カルシウム社製)、ホワイトン305(重質炭酸カルシウム、白石カルシウム社製)、脂肪酸エステルで表面処理された炭酸カルシウムとして、シーレッツ200(丸尾カルシウム社製)等が好適に用いられる。

【0030】炭酸カルシウムの添加量は、エポキシ樹脂100重量部に対して30～200重量部が好ましく、50～150重量部がより好ましい。30重量部未満では、適切な初期チクソ性および作業性が得られなくなり、また、200重量部超では、粘度が高くなり作業性が悪くなる。

【0031】本発明の組成物は、上述した化合物の他に、本発明の目的を損なわない範囲で、その他の添加剤、例えば、充填剤、可塑剤、チクソトロピー付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着付与剤、分散剤、溶剤等を配合してもよい。

【0032】本発明に用いることができる充填剤としては、各種形状の有機または無機のものがあり、ヒュームドシリカ、焼成シリカ、沈降シリカ、粉碎シリカ、熔融シリカ；けいそう土；酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化バリウム、酸化マグネシウム；炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛；ろう石クレー、カオリンクレー、焼成クレー；あるいはカーボンブラック、あるいはこれらの脂肪酸、樹脂酸、脂肪酸エステル処理物等が挙げられる。

【0033】本発明に用いることができる可塑剤としては、ジオクチルフタレート(DOP)、ジブチルフタレート(DBP)；アジピン酸ジオクチル、コハク酸イソデシル；ジエチレングリコールジベンゾエート、ペンタエリスリトールエステル；オレイン酸ブチル、アセチルリシノール酸メチル；リン酸トリクレジル、リン酸トリオクチル；アジピン酸プロピレングリコールポリエステル、アジピン酸ブチレングリコールポリエステル等が用いられる。これらの可塑剤は、単独でも、2種以上を混合して使用してもよい。

【0034】本発明に用いることができるチクソトロピー授与剤としては、エアロジル(日本エアロジル(株)製)、ディスパロン(楠本化成(株)製)を、また帯電防止剤としては、一般的に、第4級アンモニウム塩、あるいはポリグリコールやエチレンオキサイド誘導体などの親水性化合物を挙げることができる。

【0035】本発明に用いることができる顔料には、無機顔料と有機顔料とがあり、無機顔料としては、二酸化チタン、酸化亜鉛、群青、ベンガラ、リトボン、鉛、カドミウム、鉄、コバルト、アルミニウム、塩酸塩、硫酸塩等を挙げることができる。本発明に用いることができる有機顔料としては、アゾ顔料、銅フタロシアニン顔料等が挙げられる。

【0036】本発明に用いることができる老化防止剤としては、ヒンダードフェノール系等の化合物が挙げられ

る。本発明に用いることが出来る酸化防止剤としては、ブチルヒドロキシトルエン（BHT）、ブチルヒドロキシアニソール（BHA）、等を挙げることが出来る。本発明に用いることが出来る難燃剤としては、クロロアルキルホスフェート、ジメチル・メチルホスホネート、臭素・リン化合物、アンモニウムポリホスフェート、ネンペンチルプロマイド・ポリエーテル、臭素化ポリエーテル等が挙げられる。本発明に用いることが出来る接着付与剤としては、テレペン樹脂、フェノール樹脂、テルペン・フェノール樹脂、ロジン樹脂、キシレン樹脂等が挙げられる。

【0037】本発明の組成物の製造方法は、特に限定されないが、好ましくは上述のそれぞれの成分を減圧下、あるいは窒素雰囲気下、混合ミキサー等の攪拌装置を用いて十分混練し、均一に分散させて組成物とするのがよい。

【0038】本発明のケチミンは、上述のように、エポキシ樹脂を含む一液型湿気硬化性樹脂組成物の潜在性硬化剤として好適に用いることができるが、エポキシ樹脂以外のアミンにより硬化する化合物を主剤として含む一液型樹脂組成物の潜在性硬化剤としても好適に用いることができる。アミンにより硬化する化合物としては、分子内にアクリル基もしくはメタクリル基を少なくとも2個有する化合物、酸無水物基含有化合物、第二級炭素原子または第三級炭素原子に結合したイソシアネート基を有する化合物等が挙げられる。

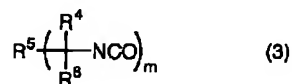
【0039】上記分子内にアクリル基もしくはメタクリル基を少なくとも2個有する化合物とは、主鎖にO、S、Nを有する基も含む有機基であり、側鎖に2個以上のアクリル基もしくはメタクリル基を有する化合物である。具体的には、主鎖は、O、S、芳香環、アルキル基、アリールアルキル基、あるいは、アミド、尿素基（カルバミド基）、ウレタン結合等のNを有する基を含んでもよい有機基である。主鎖は、単一の官能基からなるモノマーあるいは分子量の高いポリマーであってもよい。また、2種以上の官能基からなる共重合体であってもよい。側鎖には、少なくとも2個のアクリル基もしくはメタクリル基を有する。アクリル基とメタクリル基は、それぞれ単独でもよいし、両方を含んでもよい。上記化合物は、アクリル基もしくはメタクリル基を2個以上有する単一化合物であってもよいし、あるいはアクリル基もしくはメタクリル基を2個以上有する各種オリゴマーの混合物であってもよい。側鎖に有するアクリル基もしくはメタクリル基は、同一原子に2以上の官能基が結合していてもよい。

【0040】上記酸無水物基含有化合物とは、酸無水物基を有する有機化合物からなり、モノマー、オリゴマー、ポリマーのいずれであっても良い化合物である。上記酸無水物基含有化合物は、分子内に、炭素、水素、および、酸素、あるいはさらに、窒素、硫黄、リン等の有

機化合物構成原子を含んでもよい。上記酸無水物基含有化合物に含まれる酸無水物基は、分子骨格末端に有していても、側鎖に有していてもよい。また、酸無水物基含有化合物は、酸無水物基以外の官能基を有していてもよい。

【0041】上記第二級炭素原子または第三級炭素原子に結合したイソシアネート基を有する化合物とは、 α 位に置換基を少なくとも1個有する立体障害の大きなイソシアネート基を有する化合物で、下記式（3）で表される化合物である。

【化6】



式中、 R^4 、 R^5 は、O、S、芳香環、アルキル基、アリールアルキル基、あるいは、アミド、尿素基（カルバミド基）、ウレタン結合等のNを有する基を含んでもよい有機基である。 R^6 は、水素原子、または、O、S、芳香環、アルキル基、アリールアルキル基、あるいは、アミド、尿素基（カルバミド基）、ウレタン結合等のNを有する基を含んでもよい有機基である。 m は1以上の整数である。 R^4 および R^6 の好適な組み合わせとしては、いずれもメチル基である場合が挙げられる。分子内のイソシアネート基が1個であるイソシアネート基含有化合物は、単独で用いられることはほとんど無く、 m が2以上の整数であるイソシアネート基含有化合物と混合して用いられる。 m が2以上の整数であるイソシアネート基含有化合物は、単独または2種以上を混合して用いられる。 $m=2$ のイソシアネート基含有化合物と $m=3$ のイソシアネート基含有化合物とを混合して用いても好ましい。また、上記式（3）で表されるイソシアネート基含有化合物としては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、その他のポリオール、およびこれらの混合ポリオール等のポリオールと、上述の立体障害の大きいイソシアネート化合物とから得られるイソシアネート基を2個以上有するウレタンプレポリマーであってもよい。

【0042】上述のアミンにより硬化する化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0043】上述の化合物と上記ケチミンの含有量は、当量比で、（上記ケチミンのイミノ基）／（上記アミンにより硬化する化合物中の主官能基）＝0.1～2.0が、貯蔵性、硬化性の観点から好ましく、0.3～1.5がより好ましい。なお、上記アミンにより硬化する化合物中の主官能基とは、分子内にアクリル基もしくはメタクリル基を少なくとも2個有する化合物ではアクリル基もしくはメタクリル基を指し、酸無水物基含有化合物では酸無水物基を指し、第二級炭素原子または第三級炭素原子に結合したイソシアネート基を有する化合物ではイソシアネート基をさす。

【0044】上記アミンにより硬化する化合物と、上記本発明のケチミンとを含有する一液型樹脂組成物には、既に述べた一液型エポキシ樹脂組成物についてと同様の、亜リン酸エステル類等の硬化促進剤、シランカップリング剤、シリルエステル基を有する化合物、炭酸カルシウム（好ましくは表面処理炭酸カルシウム）、さらに、その他の添加剤、例えば、充填剤、可塑剤、チクソトロピー付与剤、顔料、染料、老化防止剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、接着付与剤、分散剤、溶剤等を配合してもよい。

【0045】上述のアミンにより硬化する化合物を主剤として含み、上記本発明のケチミンを潜在性硬化剤として含む一液型樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、好ましくは上述のそれぞれの成分を減圧下、あるいは窒素雰囲気下に、混合ミキサー等の攪拌装置を用いて十分混練し、均一に分散させて組成物とするのがよ

表 1

	実施例 1	比較例 1
エポキシ化合物	100	100
ケチミンA	61	
ケチミンB		63
70℃1日後の反応率 [%]	0	2
20℃55%下での反応率		
8時間後 [%]	14	0
24時間後 [%]	46	11
36時間後 [%]	57	23

化合物の単位は重量部である。

【0048】＜反応率＞組成物調整後、該組成物のNMRスペクトルを測定し、組成物に含まれるエポキシ基に由来するシグナルの面積を測定した。次に、該組成物を70℃にて1日、密閉容器内に貯蔵し、再びNMRスペクトルを測定し、エポキシ基のシグナルの面積を測定し、この面積が、組成物調整直後のエポキシ基のシグナルの面積に対し、どれくらい減少したかを百分率で算出した。70℃1日後の反応率は、比較例1では2%であるのに比して、実施例1では0%で、本発明の組成物が貯蔵安定性に優れることが解る。その後、組成物を密閉容器から出し、20℃湿度55%の条件で、8時間後、24時間後、36時間後に、それぞれ、エポキシ基のシグナルの面積を測定し、該組成物を初期の状態と測定したエポキシ基のシグナルの面積に対する減少率を百分率で算出した。このエポキシ基のシグナルの面積の減少率が大きいほど、該組成物の反応性が高く、すなわち、硬化性が高いことを示す。結果を表1に記載する。本発明の組成物の硬化性は、比較例で得られた組成物に比して顕著に高いことがわかる。

い。

【0046】

【実施例】以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限られるものではない。

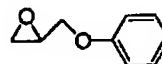
（実施例1、比較例1）下記表1に記載の化合物を表1に記載の配合比で混合し、実施例1および比較例1に記載した組成物を得て、それらの反応性（硬化性）についての評価を行った。評価結果を下記表1に記載する。なお、ここでは反応性を評価しやすいように単官能のエポキシ化合物を用いてケチミン化合物との反応性を評価しているが、本発明のケチミンとビスフェノールA型エポキシ樹脂（YD-128、東都化成社製）とを含む組成物の貯蔵安定性は、70℃一日後でも安定でありゲル化せず、湿気で硬化させた場合、表面は24時間以内で硬化した。

【0047】

【0049】＜表中の各成分＞

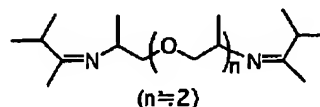
エポキシ化合物：下記式で表される化合物を用いた。

【化7】



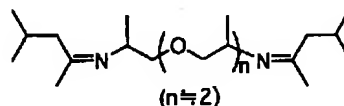
ケチミンA：下記式で表される化合物を用いた。

【化8】



ケチミンB：下記式で表される化合物を用いた。

【化9】



【0050】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明

の一液型エポキシ樹脂組成物は、貯蔵安定性および硬化性が良好である。従って、接着剤、シーリング剤、塗料等として好適に用いることができる。また、本発明のケチミンは、貯蔵安定性、硬化促進効果に優れ、エポキシ

樹脂や、その他のアミンにより硬化する化合物を主剤とする一液型樹脂組成物の潜在性硬化剤として好適に用いられる。